研究 ノ ー ト

干しシイタケ各種銘柄の遊離糖，遊離糖
アルコールおよび有機酸含量について

吉田 博*・菅原龍幸**・林 淳三*

Contents of Free Sugars, Free Sugar Alcohols and Organic Acids in Different Grades of Dried Shiitake Mushroom (*Lentinus edodes* Sing)

HIROSHI YOSHIDA*, TATSUYUKI SUGAHARA** and
JUNZŌ HAYASHI*

The amounts of free sugar, free sugar alcohols and organic acids in the eight grades (Hanadonko, Jyōdonko, Namidonko, Kotsubudonko, Jyōkōshin, Namikōshin, Chayori and Kuroko) of dried Shiitake mushroom were determined by gas-liquid chromatography. The amounts of D-arabitol, D-mannitol and rehalose were 1.2-7.7%, 2.2-6.2% and 3.7-9.4% respectively. Donko type was especially rich in trehalose and D-arabitol, and Kōshin type was rich in D-mannitol. Organic acid contents were found in the range of 1.1-1.5% in samples and ten kinds of organic acids were identified. Malic, Fumaric, Pyroglutamic, and Citric Acids were found to be major of them. Donko type was especially rich in pyroglutamic and citric acid, whereas Kōshin type was rich in fumaric acid.

(Received Oct. 6, 1978)

シイタケは通常，乾物として取引され，その品質規格には内地取引規格¹⁾，輸出標準規格²⁾，日本農林規格³⁾などが知られている。これらの規格における品質判定は主としてシイタケの開傘の程度，傘の大きさ，色沢，虫害の有無，乾燥の程度により行なわれ，各種銘柄に分けられている。

著者らは干しシイタケ各種銘柄品の品質と呈味成分および栄養成分含量との関係を明らかにする目的で各種銘

柄品の遊離アミノ酸および5'-グアノシンモノリン酸(以下5'-GMP)含量⁴⁾，エリタデニン含量⁵⁾，脂肪酸組成およびエルゴステロール含量⁶⁾について報告してきたが，今回はアミノ酸や5'-GMPとともにシイタケの呈味成分と考えられる有機酸，糖および糖アルコールについての検討を行なった。シイタケの遊離糖および遊離糖アルコールについてはトレハロース^{7,8)}，グルコース⁸⁾，マンニット^{7,9)}，アラビット⁹⁾の存在が知られており，グルコースおよびトレハロースはベルトラン法を応用し，その定量⁸⁾もなされ，アラビットは同定のみがなされている。しかし，GLCを用いたそれらの詳細な報告は見られない。

いっぽう，有機酸類に関する報告もほとんど見あらず，とりわけ，干しシイタケ各種銘柄間についての有機酸，遊離糖，遊離糖アルコールの検討は未だ見られないことから，その検討を試みた。

1. 実験方法

(1) 試料

干しシイタケは1976年に大分県で生産された春子で，銘柄は一般的に上級品として知られている花冬菇，上冬菇，上香信，並級品として並冬菇，並香信，茶撰，低級品として小粒冬菇，規格外品として黒子の8銘柄である。

各銘柄とも約500gに包装された袋の中より，約100gの干しシイタケを無作為に抽出し，柄付きのまま粉碎し均一化したのちにその50gを分析に供した。常圧乾燥法により求めた試料の水分含量をTable 1に示す。

Table 1. Moisture Contents of Dried Shiitake Mushrooms

Sample	Moisture (%)
Hanadonko	8.0
Jyōdonko	8.1
Namidonko	9.4
Kotsubudonko	7.9
Jyōkōshin	6.2
Namikōshin	7.0
Chayori	7.8
Kuroko	8.5

* 関東学院女子短期大学 (神奈川県横浜市金沢区六浦町 4834)

Kanto-gakuin Womens Junior College

Mutsuura-machi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken

** 女子栄養大学食品化学研究室 (東京都豊島区駒込 3-24-6)

Kagawa Nutrition College, Toshima-ku, Tokyo

Table 2. Free Sugar and Free Sugaralcohol Contents in Dried Shiitake-Mushroom

Sample	(g/100g Dry Weight)			
	D-Arabitol	D-Mannitol	D-Glucose	Trehalose
Hanadonko	7.7	4.6	0.1	8.4
Jyōdonko	3.3	6.2	N.D.	9.4
Namidonko	3.4	5.2	N.D.	8.4
Kotsubu donko	2.9	2.9	N.D.	8.5
mean	4.3	4.7	—	8.6
Jyōkōshin	4.4	5.6	N.D.	5.4
Namikōshin	1.7	5.6	N.D.	3.4
Chayori	2.2	6.1	N.D.	5.9
mean	2.8	5.8	—	5.9
Kuroko	1.2	2.2	N.D.	3.7
Total mean	3.3	4.8	—	6.7

(2) 有機酸、遊離糖および遊離糖アルコールの定量

粉碎試料 50g に 80% エタノール溶液 500 ml を加え、還流冷却管を付したのちに 1 時間沸騰抽出を行なった。抽出残渣はさらに 2 回、同様の方法で抽出を行ない、抽出液を合せ、1 夜静置後、生じた沈殿を濾過法で除去した。

濾液は 0.1N 水酸化ナトリウムで中和後、50°C 以下で減圧濃縮してエタノールを除去した。この濃縮液を一定量にしたのちにその一部を一定量とり Dowex 50W-X₈ (H 型, 100~200 メッシュ) カラム (2×5 cm) に通した。カラム内を 100 ml の水で水洗後、通過液と洗液を Dowex WGR (OH 型, 20~50 メッシュ) カラム (2×5 cm) に通し、有機酸を吸着させたのちにカラムを約 100 ml の水で洗った。それら通過液は一定量にしたのちに遊離糖および遊離糖アルコールの分析用試料とした。この通過液の一部を一定量とり、D-フルクトースを内部標準物質として加えたのちに減圧乾涸し、常法により TMS 化¹⁰⁾し、これを GLC 注入用試料とした。なお、GLC 分析条件および定量法は既報¹¹⁾に準じた。

いっぽう、Dowex WGR に吸着させた有機酸は 2N アンモニア水、約 60 ml を用いて有機酸アンモニウム塩として溶出させ、50°C でアンモニア臭が消失するまで減圧濃縮した。

この濃縮液を Dowex 50W-X₈ のカラムに通して遊離酸とし、カラム内を水 50 ml で水洗したのちに、これら通過液を 0.1N 水酸化ナトリウムで中和後一定量にし、その一部を一定量として減圧乾涸した。以下、山下らの報告¹²⁾に準じ、*n*-ブタノール 2 ml、無水芒硝 2 g、濃硫酸 0.2 ml を加え、30 分間静かに煮沸しブチルエステル化し、冷却後、0.5% の *n*-トリデカンを内部標準として加え、GLC 注入用試料とした。GLC の分析条件およ

び定量法も山下らの報告¹²⁾に準じた。

2. 結果および考察

(1) 遊離糖および遊離糖アルコール含量について

各種銘柄干しシイタケの乾物重量 100 g 当りの遊離糖および遊離糖アルコール含量を Table 2 に、また、花冬菇の遊離糖および遊離糖アルコールのガスクロマトグラムを Fig. 1 に示した。

Fig. 1. Gas chromatogram of TMS-sugars and TMS-sugaralcohols obtained from dried Shiitake mushroom (Hanadonko)

Condition: Column, 10%-Silicone SE-52 on Chromosorb W AW, 4 mm i.d. × 3 m, inject. & detect. temp., 270°C, column temp. 120-250° at 2°C/min. carrier: N₂, 60 ml/min, detector: FID.

1: D-arabitol, 2: α-D-glucose, 2': β-D-glucose, 3: D-mannitol, 4: trehalose, I.S.: D-fructose

シイタケの遊離糖および遊離糖アルコールについては渡辺⁷⁾、脇田⁸⁾、三嶋⁹⁾らによりトレハロース、グルコース、マンニトおよびアラビットの同定がなされてい

る。前記の方法で得た8銘柄の干しシイタケの分析用試料をペーパークロマトグラフィーで検討¹³⁾した結果、3個のスポットが認められ、そのらは標品のトレハロース、D-マンニットおよびD-アラビットの R_f 値に一致し、三嶋の報告⁹⁾と同様な結果が得られた。また、ガスクロマトグラムの各ピークも同一条件で行なった標品のトレハロース、D-マンニットおよびD-アラビットのTMS誘導体の保持時間に一致した。脇田が報告⁸⁾しているグルコースは花冬菇に微かに存在を認めたが、他の銘柄には認められなかった。

Table 2 に示すようにD-アラビットは1.2~7.7g, D-マンニットは2.2~6.2g, トレハロースは3.7~9.4gの間に分布しており、冬菇茶系銘柄はそれらの成分のうちトレハロースが、香信系銘柄はD-マンニットが最も多く含まれる傾向にあった。

今回、分析に供した干しシイタケ各種銘柄の乾重量100g当りの糖質含量¹⁴⁾は61.6~66.7gの間にあり、

トレハロースはそれら糖質含量の5.6~14.2%を、D-マンニットは3.3~9.5%を、D-アラビットは1.8~11.9%を占めていた。これは糖質含量の10.7~28.6%が遊離糖および遊離糖アルコールの状態で存在していることで、それらは量的にも多いことから、シイタケの主要な呈味成分の1つになっていると考えられる。

1銘柄につき1試料の測定結果ではあるが、各種銘柄を冬系系(花冬菇, 上冬菇, 並冬菇, 小粒冬菇)および香信系(上香信, 並香信, 茶撰)に分類し、それらの含量を比較すると、D-アラビットとトレハロースは冬菇系銘柄に多く、香信系銘柄の約1.6倍と1.7倍量を示し、逆にD-マンニットは香信系銘柄に多い傾向を示し、冬菇系銘柄の約1.2倍量の含量を示した。トレハロースはカ

ビ類^{15,16)}や粘菌¹⁷⁾の胞子中にも存在し、発芽時のエネルギー源となることが報告されている。トレハロースが冬菇系銘柄に多く、香信系銘柄に少ない一要因として胞子の量的差異も考えられるが、胞子中の含量については目下、検討中である。

いっぽう、品質規格の等級別にみると冬菇系および香信系ともにD-アラビットは低級な銘柄ほど含量が低い傾向にあったが、D-マンニットおよびトレハロースには顕著な差はみられなかった。いっぽう規格外品である黒子はいずれの成分も全銘柄中、最低値を示した。黒子は収穫時、雨にあたったり、乾燥工程中に悪変を生じたりしており、その影響もあるかとも考えられるがその原因は不明である。

(2) 有機酸組成について

各種銘柄干しシイタケの乾物重量100g当りの各種有機酸含量をTable 3に、花冬菇の有機酸のガスクロマトグラムをFig. 2に示した。ピーク6はコハク酸あるいはフマル酸と推定されたが、本法では両成分の分離ができなかった。そこでTMS誘導体¹⁸⁾として検討したところフマル酸が検出され、コハク酸は含まれていないことが分かった。したがって、ここではフマル酸として定量した。

全銘柄に共通して存在する有機酸はリンゴ酸、フマル酸、ピログルタミン酸、クエン酸、乳酸、 α -ケトグルタル酸、酢酸、蔞酸および蟻酸で、その他、グリコール酸も数銘柄に微量ながら検出された。また、GLCチャート上の酒石酸に近い位置に未知ピーク(No. 9)が全銘柄にみられたが、今後検討を進めたい。

乾重量100g当りの有機酸含量は1.1~1.5gの間に分布し、シイタケに微妙な呈味効果を与えているものと

Table 3. Concentrations of Organic Acids of Dried Shiitake Mushroom

mg/100 g dry wt.

Sample	Formic	Acetic	Lactic	Glycolic	Oxalic	Fumaric	Malic	α -Keto-glutaric	Pyro-glutamic	Citric	Total
Hanadonko	8	13	47	4	13	249	382	47	280	171	1210
Jyōdonko	5	13	48	N.D.	11	270	462	35	406	106	1356
Namidonko	4	13	41	2	9	251	414	39	421	108	1300
Kotsubudonko	2	14	142	2	9	260	407	37	419	173	1466
mean	5	13	69	2	10	257	416	39	381	139	1333
Jōkōshin	3	12	41	N.D.	9	310	378	31	286	40	1109
Namikōshin	3	15	41	1	11	303	406	41	310	21	1151
Chayori	5	16	49	2	11	333	470	42	264	45	1235
mean	4	14	50	1	10	315	418	38	286	35	1171
Kuroko	9	17	108	2	9	413	540	13	238	30	1376
Total mean	5	14	64	2	10	298	432	36	328	86	1275

Fig. 2. Gas chromatogram of butyl derivatives of acids contained in dried Shiitake mushroom (Hanadonko)

Condition: Column, 5%-Reoplex 400 on Chromosorb W AW, 4 mm i.d. $\times$ 2 m, inject. & detect. temp., 235°C, column temp. 50-200°C at 6°C/min starting from 6 min after injection. carrier: N, 60 ml/min, detector: FID.

1: formate, 2: acetate, 3: lactate, 4: glycolate, 5: oxalate, 6: fumarate, 7: malate, 8: α -ketoglutarate, 9: unknown, 10: pyroglutamate, 11: citrate, B: Butanol, I.S.: *n*-tridecane.

考える。これらの主要な有機酸はリンゴ酸、フマル酸、ピログルタミン酸およびクエン酸で、これら4種の有機酸で全有機酸量の約86~92%を占めていた。

1 銘柄につき1試料の測定結果ではあるが、各種銘柄品を冬菇系および香信系に分類し、各有機酸含量を比較するとフマル酸は香信系銘柄に多く、冬菇系銘柄の約1.2倍量を示し、逆にピログルタミン酸およびクエン酸は冬菇系銘柄に多く、香信系銘柄の約1.3倍量および4.0倍量の含量を示している。とくに冬菇系銘柄のクエン酸含量は香信系銘柄に比べ高い傾向にあった。なお、シイタケの有機酸類で最高含有率を占めるリンゴ酸は両系に差がみられなかった。

いっぽう、冬菇系の等級間、香信系の等級間には顕著な差はみられなかったが、規格外品である黒子ではリンゴ酸およびフマル酸含量が高く、全銘柄中最高値を示している。しかしピログルタミン酸は最低値を、クエン酸は並香信についての低値を示し、その組成率は冬菇系および香信系銘柄と異なる傾向にあった。

3. 要 約

大分県産春子の干しシイタケ8銘柄について、その呈味成分と考えられる遊離糖、遊離糖アルコールおよび有

機酸含量を比較検討した。

(1) 遊離糖としてトレハロース、遊離糖アルコールとしてD-マンニットとD-アラビットが確認された。乾重量あたりのトレハロースは3.7~9.4%、D-マンニットは2.2~6.2%、D-アラビットは1.2~7.7%であり、冬菇系銘柄にはトレハロースとD-アラビットが、香信系銘柄にはD-マンニットが多かった。

(2) 有機酸含量は乾重量あたり、1.1~1.5%で、10種類の有機酸が同定された。主要な有機酸はリンゴ酸、フマル酸、ピログルタミン酸、クエン酸で、この4種の有機酸で全有機酸量の86~92%を占めた。なお、香信系銘柄にはフマル酸が、冬菇系銘柄にはピログルタミン酸とクエン酸が多い傾向にあったが、リンゴ酸は両系に差がみられなかった。

文 献

- 1) 日本椎茸農業協同組合連合会：内地取引規格。
- 2) 農林水産省・通産省令4号：輸出検査法，昭46年11月15日。
- 3) 日本農林規格：農林水産省告示第280号，昭和52年4月24日。
- 4) 菅原龍幸・新井静子・青柳康夫・国崎直道：栄養と食糧，28，477 (1975)。
- 5) 青柳康夫・正田悦子・菅原龍幸：栄養と食糧，29，460 (1976)。
- 6) 吉田 博・林 淳三・青柳康夫・菅原龍幸：第29回日本栄養食糧学会講演要旨集，32 (1975)。
- 7) 渡辺保人：農化，32，178 (1958)。
- 8) 脇田正二：農化，36，96 (1962)。
- 9) 三嶋正朋：農化，48，70 (1974)。
- 10) SWEETLEY, C.C., BENTLEY, R., MAKITA and WELLS, W.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2497 (1963)。
- 11) 吉田 博・林 淳三：関東学院女子短期大学短大論叢，55，46 (1976)。
- 12) 山下市二・田村太郎・吉川誠次・鈴木重治：分析化学，20，1334 (1973)。
- 13) 原田篤也・小泉岳夫：総合多糖類科学 (講談社) p. 62 (1975)。
- 14) 吉田 博・林 淳三・青柳康夫・菅原龍幸：食品工誌，26，221 (1977)。
- 15) SUSSMARN, A.S. and LINGAPPA: *Science*, 30, 1343 (1959)。
- 16) HORIKOSHI, K. and IKEDA, Y.: *J. Bacteriol.*, 89, 326 (1965)。
- 17) ROTH, R. and SUSSMAN, M.: *J. Biol. Chem.*, 243, 5081 (1968)。
- 18) HORII Z., MAKITA M., and TAMUDA Y.: *Chem. Ind.*, 1965, 1494 (1965)。

(昭和53年10月6日受理)。